

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年10月14日 (14.10.2004)

PCT

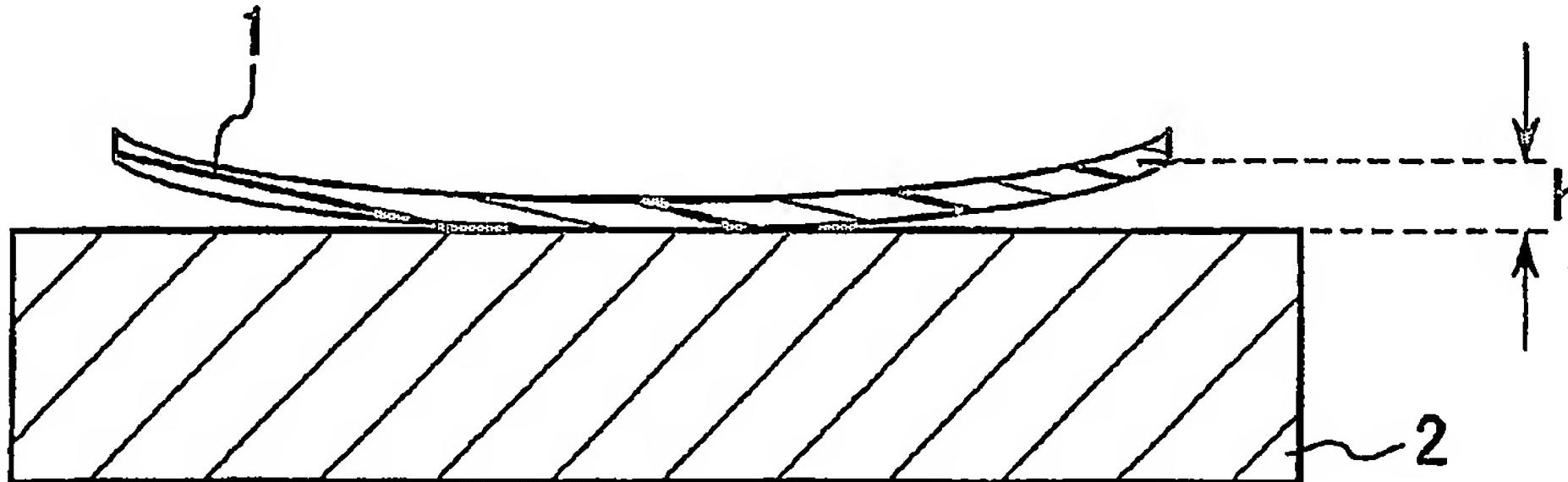
(10)国際公開番号
WO 2004/088370 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G02B 5/30, 1/11, G02F 1/1335, B32B 7/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004241
- (22) 国際出願日: 2004年3月26日 (26.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-097031 2003年3月31日 (31.03.2003) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 吉原 順紀 (YOSHIWARA, Masanori) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 豊嶋 哲也 (TOYOSHIMA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 吉富 靖真 (YOSHITOMI, Yasumasa) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大石 治仁 (OHISHI, Haruhito); 〒1010047 東京都千代田区内神田3丁目6番1号 さんしんヒロセビル5階 Tokyo (JP).

[統葉有]

(54) Title: PROTECTIVE FILM FOR POLARIZING PLATE, METHOD FOR PREPARATION THEREOF, POLARIZING PLATE WITH ANTIREFLECTION FUNCTION, AND OPTICAL ARTICLE

(54) 発明の名称: 偏光板保護フィルム、その製造方法、反射防止機能付偏光板及び光学製品



(57) Abstract: A protective film for a polarizing plate having a substrate film comprising a resin material and, laminated on at least one surface thereof directly or via another layer, an antireflection layer, characterized in that the substrate film has a photoelastic coefficient of less than $9 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ and a saturated water-absorbing percentage of less than 0.05 %, and the resin material constituting the substrate film exhibits a warpage percentage of 1 % or less when it is formed into a film having an average thickness of 50 μm and a size of 100 mm X 100 mm and is allowed to stand at a temperature of 60°C and a humidity of 95 % for 500 hr; a method for preparing the protective film for a polarizing plate; a polarizing plate with antireflection function comprising the protective film for a polarizing plate and an antireflection layer laminated thereon; and an optical article having the polarizing plate with antireflection function. The above protective film for a polarizing plate has a structure which is less susceptible to warping, deforming or distortion even when allowed to stand in an atmosphere of high temperature and high humidity for a long period of time.

A1

WO 2004/088370

(57) 要約: 本発明は、樹脂材料からなる基材フィルムの少なくとも一面に、直接又はその他の層を介して反射防止層が積層される偏光板保護フィルムであって、前記基材フィルムの光弾性係数が $9 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 未満、飽和吸水率が 0.05 % 未満であり、かつ、前記基材フィルムを構成する樹脂材料を、平均厚み 50 μm 、大きさ 100 mm x 100 mm のフィルムに成形し、60°C、湿度 95% の雰囲気下に 500 時間放置したときの反り率が 1 % 以下である偏光板保護フィルム、この偏光板保護フィルムの製造方法、この偏光板保護フィルムに偏光板が積層されてなる反射防止機能付偏光板、及びこの反射防止機能付偏光板を備える光学製品である。本発明によれば、長時間にわたり高温・高湿度環境下に置かれた場合であっても、反りや変形、歪み等が生じ難い構造の偏光板保護フィルム及びその製造方法、並びに反射防止機能

[統葉有]



- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

偏光板保護フィルム、その製造方法、反射防止機能付偏光板及び光学製品

技術分野

本発明は、高温高湿度条件においても反りが少なく、光弾性係数が小さく、かつ、吸水率の少ない樹脂からなる基材フィルムに反射防止層が積層されてなる偏光板保護フィルム、その製造方法、反射防止機能付偏光板、及びこの偏光板を備える光学製品に関する。

背景技術

従来、液晶表示装置は、卓上計算機、電子時計、パソコンコンピューター、ワードプロセッサー等の表示装置として広く使用されている。このような液晶表示装置は、通常、二枚の基板間に液晶を封入、封止して構成される液晶セルを有し、この液晶セルの表面に偏光板、裏面には偏光板と反射防止層が積層された反射防止機能付偏光板を粘着剤を介して貼り合せた構造を有する。

しかしながら、このような液晶表示装置においては、液晶セルの表裏に貼り合わされた偏光板の温湿度の変化による伸縮等の影響により、液晶表示装置に反りや変形、歪等が発生し、全体がプロペラ状又は不規則な形に変形し、表示装置自体の性能に支障が生じ、長期的に安定した表示性能を発揮する表示装置とするのが困難であるという問題があった。

また、反射防止機能付偏光板は、一般に、透明な合成樹脂フィルム上に反射防止層を、PVD (physical vapor deposition) 法や、CVD (chemical vapor deposition) 法等によつて形成し、これを偏光板と積層して作製される。

これらの手法は真空中において実施されるものである。成膜のために樹脂材料からなるフィルムを真空中に導入すると、フィルム中に含まれていた水分が放出される。そして、この水分の存在により反射防止層の均一な成膜が困難となり、

品質劣化や生産性の低下を招くという事態が発生する。また、真空で一度放出された水分は成膜後、フィルムが大気に開放されることにより再びフィルム中に吸収される。水分を吸収して吸湿したフィルムは膨張し、積層した反射防止層との膨張差からフィルムの外側に行くに従い、全体がプロペラ状等の複雑な形状に変形する（カール）。さらに、このカールは次工程で他のフィルムとの貼り合せが必要な場合、加工性において利便性を損なう。このことは、液晶表示装置が大画面になるほど顕著になる。

従来、上述したような温湿度の変化による反りや変形を防止する手段としては、例えば、特開平8-54620号公報に記載されているように、片面に透明性の高いフィルムを貼り合せ、機械的に抑える方法が一般的である。しかし、この方法では変形防止用のフィルムを貼り合わせる工程が必要となる。また、性能面においても、フィルムの変形による剥離の問題等の機械的強度の劣化が問題となっている。

本発明は、かかる従来技術の実情に鑑みてなされたものであり、長時間にわたり高温・高湿度環境下に置かれた場合であっても、反りや変形、歪み等が生じ難い構造の偏光板保護フィルム及びその製造方法、並びに反射防止機能付偏光板及び該偏光板を備える光学製品を提供することを課題とする。

発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決すべく、樹脂材料からなる基材フィルムの少なくとも一面に反射防止層を有する偏光板保護フィルムについて銳意検討した結果、前記基材フィルムとして、光弾性係数及び飽和吸水率が特定の値より小さく、かつ、高温・高湿度下に長時間置いた場合であっても、反りの少ない樹脂材料からなるフィルムを使用することで、液晶表示全体に反りや変形、歪み等が生じ難い構造の偏光板保護フィルムが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

かくして本発明の第1によれば、樹脂材料からなる基材フィルムの少なくとも一面に、直接又はその他の層を介して反射防止層が積層されてなる偏光板保護フ

イルムであって、前記基材フィルムの光弾性係数が $9 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 未満、飽和吸水率が 0.05% 未満であり、かつ、前記基材フィルムを構成する樹脂材料を、平均厚み 50 μm 、大きさ 100 mm × 100 mm のフィルムに成形し、60°C、湿度 95% の雰囲気下に 500 時間放置したときの反り率が 1% 以下であることを特徴とする偏光板保護フィルムが提供される。

本発明の偏光板保護フィルムにおいては、前記樹脂材料が脂環式構造含有重合体樹脂を含むものであるのが好ましい。

本発明の偏光板保護フィルムにおいては、前記反射防止層が、無機酸化物の単層膜若しくは 2 層以上の多層膜であるのが好ましい。

本発明の第 2 によれば、樹脂材料からなる基材フィルム表面上、又はその他の層が形成された基材フィルムの当該その他の層表面上に反射防止層を形成する工程を有する偏光板保護フィルムの製造方法であって、前記反射防止層を、イオンプレーティング法、スパッタリング法、真空蒸着法、無電解めっき法、電気めっき法又はこれらを組み合わせた方法のいずれかの方法により形成することを特徴とする本発明の偏光板保護フィルムの製造方法が提供される。

本発明の偏光板保護フィルムの製造方法においては、前記反射防止層を形成する工程が、基材フィルムの表面上、又は表面にその他の層が形成された基材フィルムの当該その他の層の表面上に、複数の無機酸化物薄膜を順次積層することにより反射防止層を形成するものであって、前記基材フィルム又は表面上にその他の層が形成された基材フィルムを、無機酸化物薄膜を形成する成膜手段を有する複数の成膜室を順次通過させ、それぞれの成膜室が有する成膜手段によって、前記基材フィルム表面上、又はその他の層が形成された基材フィルムの当該その他の層の表面上に、複数の無機酸化物薄膜を順次積層する工程であるのが好ましい。
。

本発明の偏光板保護フィルムの製造方法においては、前記基材フィルムが、脂環式構造含有重合体樹脂を含む樹脂材料からなるフィルムであるのが好ましい。

本発明の第 3 によれば、本発明の偏光板保護フィルムの基材フィルムの反射防止層が設けられていない側の一面に、偏光板が積層されてなることを特徴とする

反射防止機能付偏光板が提供される。

また本発明の第4によれば、本発明の反射防止機能付偏光板を備えることを特徴とする光学製品が提供される。

図面の簡単な説明

第1図は、基材フィルムを構成する樹脂材料の反り率を測定する方法を示す図である。

第2図は、成膜装置を使用して、本発明の偏光板保護フィルムを連続生産する概念図である。

第3図は、反射防止層を形成する装置の別の態様を示した模式図である。

第4図は、本発明の偏光板保護フィルムの層構成断面図である。

第5図は、本発明の反射防止機能付偏光板の層構成断面図である。

第6図は、本発明の反射防止機能付偏光板を液晶表示セルに貼り合せた層構成断面図である。

第7図は、第6図に示す液晶表示セルの層構成断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下本発明を、1) 偏光板保護フィルム、2) 偏光板保護フィルムの製造方法、3) 反射防止機能付偏光板及び4) 光学製品に項分けして詳細に説明する。

1) 偏光板保護フィルム

本発明の偏光板保護フィルムは、樹脂材料からなる基材フィルムの少なくとも一面に、直接又はその他の層を介して反射防止層が積層されてなる偏光板保護フィルムである。

(1) 基材フィルム

本発明においては、基材フィルムとして、次の(a)～(d)の要件を満たすものを用いる。

- (a) 樹脂材料からなる。
- (b) その光弾性係数が $9 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 未満である。
- (c) その飽和吸水率が0.05%未満である。

(d) 厚み $50\mu\text{m}$ 、大きさ $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ のフィルムに成形し、 60°C 、湿度 95% の雰囲気下に 500 時間放置したときの反り率が 1% 以下である。

これらの要件を満たす基材フィルムを用いることにより、液晶表示全体に反りや変形、歪み等が生じ難い構造の偏光板保護フィルムを得ることができる。

(a) 樹脂材料

前記樹脂材料に含まれる樹脂としては、透明性を有するものであれば特に制約されない。例えば、脂環式構造含有重合体樹脂、ポリカーボネート系重合体樹脂、ポリエステル系重合体樹脂、ポリスルホン系重合体樹脂、ポリエーテルスルホン系重合体樹脂、ポリスチレン系重合体樹脂、ポリオレフィン系重合体樹脂、ポリビニルアルコール系重合体樹脂、酢酸セルロース系重合体樹脂、ポリ塩化ビニル系重合体樹脂、ポリメタクリレート系重合体樹脂等が挙げられる。これらの中でも、光弾性係数及び吸水率が小さいことから、脂環式構造含有重合体樹脂が好ましい。

脂環式構造含有重合体樹脂は、重合体樹脂の繰り返し単位中に脂環式構造を有するものであり、主鎖中に脂環式構造を有する重合体樹脂と、側鎖に脂環式構造を有する重合体樹脂とがある。

脂環式構造としては、例えば、シクロアルカン構造、シクロアルケン構造等が挙げられるが、熱安定性等の観点からシクロアルカン構造が好ましい。脂環式構造を構成する炭素数に特に制限はないが、通常 $4 \sim 30$ 個、好ましくは $5 \sim 20$ 個、より好ましくは $6 \sim 15$ 個である。脂環式構造を構成する炭素原子数がこの範囲にあると、耐熱性及び柔軟性に優れた延伸フィルムを得ることができる。

脂環式構造含有重合体樹脂中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常 50 重量%以上、好ましくは 70 重量%以上、より好ましくは 90 重量%以上である。脂環式構造を有する繰り返し単位が過度に少ないと耐熱性が低下し好ましくない。なお、脂環式構造含有重合体樹脂における脂環式構造を有する繰り返し単位以外の繰り返し単位は、使用目的に応じて適宜選択される。

脂環式構造含有重合体樹脂の具体例としては、(i)ノルボルネン系重合体、(ii)単環の環状オレフィン重合体、(iii)環状共役ジエン系重合体、(iv)ビニル脂環式炭化水素重合体、及び(i)～(iv)の水素化物等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性、機械的強度に優れること等から、ノルボルネン系重合体の水素化物、ビニル脂環式炭化水素重合体及びその水素化物が好ましく、ノルボルネン系重合体の水素化物がより好ましい。

本発明に用いるノルボルネン系重合体は、ノルボルネン及びその誘導体、テトラシクロドデセン及びその誘導体、ジシクロペントジエン及びその誘導体、メタノテトラヒドロフルオレン及びその誘導体等のノルボルネン系単量体を主成分とする単量体の重合体である。

ノルボルネン系重合体の具体例としては、(a)ノルボルネン系単量体の開環重合体、(b)ノルボルネン系単量体とこれと共に重合可能な他の単量体との開環共重合体、(c)ノルボルネン系単量体の付加重合体、(d)ノルボルネン系単量体とこれと共に重合可能な他の単量体との付加重合体、及び(a)～(d)の水素化物等が挙げられる。

ノルボルネン系単量体としては、例えば、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(慣用名:ノルボルネン)、トリシクロ[4.3.0.1².5]デカ-3,7-ジエン(慣用名:ジシクロペントジエン)、7,8-ベンゾトリシクロ[4.3.0.1².5]デカ-3-エン(慣用名:メタノテトラヒドロフルオレン)、テトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン(慣用名:テトラシクロドデセン)、及びこれらの化合物の誘導体(例えば、環に置換基を有するもの)等を挙げることができる。ここで、置換基としては、例えばアルキル基、アルキレン基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基等を挙げができる。また、これらの置換基は、同一又は相異なって複数個が環に結合していてもよい。ノルボルネン系単量体は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

ノルボルネン系単量体と開環共重合可能な他の単量体としては、例えば、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等のモノ環状オレフィン類及びそ

の誘導体；シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン等の環状共役ジエン及びその誘導体；等が挙げられる。

ノルボルネン系単量体の開環重合体及びノルボルネン系単量体とこれと共に重合可能な他の単量体との開環共重合体は、単量体を開環重合触媒の存在下に重合することにより得ることができる。開環重合触媒としては、通常使用される公知のものを使用できる。

ノルボルネン系単量体の付加重合体及びノルボルネン系単量体とこれと共に重合可能な他の単量体との付加共重合体は、単量体を付加重合触媒の存在下に重合することにより得ることができる。付加重合触媒としては、通常使用される公知のものを使用できる。

ノルボルネン系単量体と付加共重合可能な他の単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン等の炭素数2～20の α -オレフィン及びこれらの誘導体；シクロブテン、シクロペンテン等のシクロオレフィン及びこれらの誘導体；1, 4-ヘキサジエン等の非共役ジエン等が挙げられる。これらの単量体は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、 α -オレフィンが好ましく、エチレンがより好ましい。

单環の環状オレフィン系重合体としては、例えば、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクтен等の付加重合体を挙げることができる。

また、環状共役ジエン系重合体としては、例えば、シクロペニタジエン、シクロヘキサジエン等の環状共役ジエン系単量体を1, 2-付加重合又は1, 4-付加重合した重合体を挙げることができる。

ビニル脂環式炭化水素重合体は、ビニルシクロアルカン又はビニルシクロアルケン由来の繰り返し単位を有する重合体である。ビニル脂環式炭化水素重合体としては、例えば、ビニルシクロヘキサン等のビニルシクロアルカン、ビニルシクロヘキセン等のビニルシクロアルケン等のビニル脂環式炭化水素化合物の重合体及びその水素化物；スチレン、 α -メチルスチレン等のビニル芳香族炭化水素化合物の重合体の芳香族部分の水素化物等が挙げられる。

また、ビニル脂環式炭化水素重合体は、ビニル脂環式炭化水素化合物やビニル

芳香族炭化水素化合物と、これらの単量体と共に重合可能な他の単量体とのランダム共重合体、ブロック共重合体等の共重合体及びその水素化物であってもよい。ブロック共重合としては、ジブロック、トリブロック、又はそれ以上のマルチブロックや傾斜ブロック共重合等が挙げられるが、特に制限はない。

脂環式構造含有重合体樹脂の分子量は、溶媒としてシクロヘキサン（重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン）を用いたゲル・ペーミエーション・クロマトグラフィーにより測定したポリイソプレン又はポリスチレン換算の重量平均分子量が、通常10,000～300,000、好ましくは15,000～250,000、より好ましくは20,000～200,000の範囲であるときに、フィルムの機械的強度及び成形加工性とが高度にバランスされ好適である。

ノルボルネン系単量体の開環重合体、ノルボルネン系単量体とこれと開環共重合可能なその他の単量体との開環共重合体、ノルボルネン系単量体の付加重合体、及びノルボルネン系単量体とこれと共重合可能なその他の単量体との付加重合体の水素化物は、公知の水素化触媒を添加し、炭素一炭素不飽和結合を好ましくは90%以上水素化することによって得ることができる。

前記樹脂材料のガラス転移温度は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、好ましくは80°C以上、より好ましくは100～250°Cの範囲である。ガラス転移温度がこのような範囲にある樹脂材料からなる基材フィルムは、高温・高湿度下での使用における変形や応力が生じることがなく耐久性に優れる。

前記樹脂材料の分子量分布（重量平均分子量（M_w）／数平均分子量（M_n））は特に制限されないが、通常1.0～10.0、好ましくは1.0～6.0、より好ましくは1.1～4.0の範囲である。このような範囲に分子量分布を調整することによって、フィルムの機械的強度と成形加工性が良好にバランスする。

本発明に用いる基材フィルムは、平均厚み50μm、大きさ100mm×100mmのフィルムに成形し、60°C、湿度95%の雰囲気下に500時間放置したときの反り率が1%以下、好ましくは0.8%以下である樹脂材料から構成されてなることを特徴とする。本発明に用いる基材フィルムは、所定の形状のフィ

ルムに成形し、高湿度・高温下に長時間放置した場合であっても、反り率が1%以下と小さいものとなるので、反射防止層との密着性、及び他のフィルムと貼り合わせるときの加工性に優れる。

反り率は、具体的には次のようにして求めることができる。先ず、基材フィルムと同じ樹脂材料を用いて、平均厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ 、大きさ $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ のフィルム成形物1を用意する。次に、これを、 60°C 、湿度95%の雰囲気下に500時間放置する。次いで、第1図に示すように、試験後のフィルム成形物1を水平な定盤2上に静置し、定盤面と定盤面から最も遠い部分の下側までの距離 h (mm) をノギスで測定し、その距離のフィルム成形物の長さ (100 mm) に対する割合を反り率 (%) として求める。すなわち、反り率 (%) は、式：反り率 (%) = $h / 100 \times 100$ で求めることができる。なお、フィルム成形物1を 60°C 、湿度95%の雰囲気下に500時間放置した場合、凸状に変形する場合と凹状に変形する場合があるが、いずれの場合にも、水平な定盤2上に、試験後のフィルム成形物1を第1図に示すように置いて、反り量 (h) を測定する。

前記樹脂材料には、所望により各種配合剤を添加することができる。配合剤としては、熱可塑性樹脂材料で通常用いられるものであれば格別な制限はなく、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン酸系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤等の酸化防止剤；ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、アクリレート系紫外線吸収剤、金属錯体系紫外線吸収剤等の紫外線吸収剤；ヒンダードアミン系光安定剤等の光安定剤；染料や顔料等着色剤；脂肪族アルコールのエステル、多価アルコールのエステル、脂肪酸アミド、無機粒子等滑剤；トリエステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、脂肪酸一塩基酸エステル系可塑剤、オキシ酸エステル系可塑剤等の可塑剤；多価アルコールの脂肪酸エステル等の帶電防止剤；等が挙げられる。

本発明に用いる樹脂材料のメルトフローレートは、 280°C 、 2.16 kg f 荷重量%におけるメルトフローレートで、通常 $1\sim 100\text{ g} / 10\text{ 分}$ 、好ましくは $2\sim 50\text{ g} / 10\text{ 分}$ 、より好ましくは $3\sim 40\text{ g} / 10\text{ 分}$ である。メルトフロ

ーレートが $1 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ より小さい場合には成形時の加工性が乏しくなり、 $10 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ より大きくなるとシート成形時に厚みムラが生じるため、いずれも好ましくない。

(b) 光弾性係数

本発明に用いる基材フィルムは、その光弾性係数が $9 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 未満、好ましくは $7 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 未満であることを特徴とする。本発明に用いる基材フィルムは、その光弾性係数が $9 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 未満と小さいものであるため、外部応力により光学歪みが生じにくく、微小な応力変化により位相差が発現したり変化する事がない。

光弾性係数はピエゾ光学係数とも称され、ピエゾ光学効果（光弾性効果）の大きさを記述する物質定数であり、エリプソメータを用いて測定することができる。光弾性係数は外部応力に対する光学歪みの程度を示す値であり、値が小さければ小さい程、偏光板の保護フィルムとして光学的に良好である。

(c) 飽和吸水率

本発明に用いる基材フィルムは、その飽和吸水率が 0.05 重量\% 未満、好ましくは 0.03 重量\% 未満であることを特徴とする。本発明に用いる基材フィルムは、飽和吸水率が 0.05 重量\% 未満と小さいものであるため、反射防止層を形成する際ににおいて、水分が放出されて品質が劣化したり、生産性が低下する事がない。また、長期間の使用により、吸湿により基材フィルムが伸縮して、反射防止層が基材フィルムから剥離することもない。

基材フィルムの飽和吸水率は、ASTM D530に従い、 23°C で1週間浸漬して増加重量を測定することにより求めることができる。

(d) 撥発性成分の含有量

本発明に用いる基材フィルムは、撲発性成分の含有量が好ましくは 0.1 重量\% 以下、さらに好ましくは 0.05 重量\% 以下のものである。撲発性成分の含有量が前記範囲にあることにより、基材フィルムの寸法安定性が向上し、ハードコート層を積層する際の積層むらを小さくすることができる。加えて、フィルム全面にわたって均質な反射防止層を形成させることができるので、フィルム全面に

わたってむらのない反射防止効果を得ることができる。

揮発性成分は、基材フィルムに微量含まれる分子量200以下の物質であり、例えば、残留单量体や溶媒などが挙げられる。揮発性成分の含有量は、脂環式構造含有重合体樹脂に含まれる分子量200以下の物質の合計として、基材フィルムをガスクロマトグラフィーにより分析することにより定量することができる。

本発明に用いる基材フィルムは、上記樹脂材料を公知の成形方法によりフィルム状に成形し、光弾性係数、飽和吸水率、揮発性成分の含有量を調整して得ることができる。

樹脂材料をフィルム状に成形する方法としては、溶液キャスティング法、又は溶融押出成形法が挙げられる。中でも、基材フィルム中の揮発性成分の含有量や厚さむらを少なくできる点から、溶融押出成形法が好ましい。さらに溶融押出成形法としては、Tダイなどのダイスを用いる方法やインフレーション法などが挙げられるが、生産性や厚さ精度に優れる点でTダイを用いる方法が好ましい。

基材フィルムを成形する方法として、Tダイを用いる方法を採用する場合、Tダイを有する押出機における樹脂材料の溶融温度は、樹脂材料のガラス転移温度よりも80～180°C高い温度にすることが好ましく、100～150°C高い温度にすることがより好ましい。押出機での溶融温度が過度に低いと樹脂材料の流動性が不足するおそれがあり、逆に溶融温度が過度に高いと樹脂材料が劣化する可能性がある。さらに、フィルム化の前に、用いる樹脂材料を予備乾燥しておくことが好ましい。予備乾燥は、例えば原料をペレットなどの形態にして、熱風乾燥機などで行われる。乾燥温度は100°C以上が好ましく、乾燥時間は2時間以上が好ましい。予備乾燥を行うことにより、フィルム中の揮発性成分量を低減させることができ、さらに押出す樹脂材料の発泡を防ぐことができる。

さらに、本発明に使用する基材フィルムの好適な製造方法は、押出機から押出された溶融状態の樹脂材料を、第1冷却ドラム、第2冷却ドラム及び第3冷却ドラムに順に外接させて冷却する工程を有し、押出機から押出された溶融状態の樹脂材料を、第1冷却ドラム、第2冷却ドラム及び第3冷却ドラムの3本の冷却ドラムに順に外接させて移送する工程を有し、第2冷却ドラムの周速度R₂に対す

る第3冷却ドラムの周速度 R_3 の比 R_3/R_2 が0.999未満、0.990以上とする。 R_3/R_2 の値が過度に大きいと樹脂材料に延伸がかかって、得られる基材フィルムに反りや厚さむらが発生する傾向がある。一方、 R_3/R_2 の値が過度に小さい場合も、樹脂材料が弛んで垂れ、その重さが張力となって樹脂材料に延伸がかかり、得られる基材フィルムに反りや厚さむらが発生する傾向がある。上記の周速比を探ることにより、溶融状態の樹脂材料が弛むことなく、適当なテンションで引っ張られながら、反りや厚さむらが小さい基材フィルムを得ることができる。

また、上記に加えて第1冷却ドラムの周速度 R_1 に対する第2冷却ドラムの周速度 R_2 の比 R_2/R_1 を1.01未満、0.990以上に設定することが好ましく、1.000未満、0.995以上に設定することがより好ましい。 R_2/R_1 の値をこの範囲にすることにより、得られるフィルムの分子配向が特に小さくなり、それが熱収縮率を小さくすることができる。またさらに巻きジワの発生を防ぐことができる。

このとき、第1冷却ドラムと第2冷却ドラムの温度差を20°C以下とすることが、さらに好ましい。両者の温度差を20°C以下に保持して冷却を行うことで、前記樹脂材料を冷却することにより、フィルム中の残留応力を抑えることができる。

本発明に用いる基材フィルムとして、片面又は両面に表面改質処理を施したものを使用してもよい。表面改質処理を行うことにより、ハードコート層との密着性を向上させることができる。表面改質処理としては、エネルギー線照射処理や薬品処理などが挙げられる。

エネルギー線照射処理としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、電子線照射処理、紫外線照射処理などが挙げられ、処理効率の点等から、コロナ放電処理、プラズマ処理が好ましく、コロナ放電処理が特に好ましい。

薬品処理としては、重クロム酸カリウム溶液、濃硫酸などの酸化剤水溶液中に、浸漬し、その後充分に水で洗浄すればよい。浸漬した状態で振盪すると効果的であるが、長期間処理すると表面が溶解したり、透明性が低下したりするといつ

た問題があり、用いる薬品の反応性、濃度などに応じて、処理時間などを調整する必要がある。

基材フィルムの膜厚は、機械的強度などの観点から、好ましくは30～300μm、より好ましくは40～200μmである。

(2) 反射防止層

本発明の偏光板保護フィルムは、上記基材フィルムに、直接又はその他の層を介して反射防止層が積層されてなる。

反射防止層は、実質的な反射防止機能を担う部分であり、単層構造又は複層構造の適宜な構造とすることができます。例えば、A. VASICEK著、「OPTICS OF THIN FILMS」P159～283 [北オランダパブリッシングカンパニー、アムステルダム(1960)：NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM (1960)] や、特開昭58-46301号公報、特開昭59-49501号公報、特開昭59-50401号公報、特開平1-294709号公報、特公平6-5324号公報等に記載された構造のものが挙げられる。

本発明においては、前記反射防止層の層構造は、無機酸化物の単層膜若しくは2層以上の多層膜であるのが好ましく、相対的に低屈折率の薄膜と相対的に高屈折率の薄膜とが交互に積層されてなる、異種の無機酸化物からなる2層以上の複合多層膜であるのがより好ましい。このような複合多層膜において、各層の厚さや屈折率等については、例えば、A. VASICEK著、「OPTICS OF THIN FILMS」等に記載された公知技術に準じて設定することができる。

反射防止層の形成には無機物を用いることができる。その具体例としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 TaHf_2 、 SiO 、 TiO 、 Ti_2O_3 、 HfO_2 、 ZnO 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Sb_2O_3 、 MgO 、 CeO_2 等の無機酸化物； LiF 、 NaF 、 MgF_2 、 $3\text{NaF}/\text{AlF}_3$ 、 BaF_2 、 CaF_2 、 SrF_2 、 LaF_2 、 AlF_3 、 Na_3AlF_6 等の無機フッ化物；等の無機ハロゲン化物；等が挙げられ

る。

また、これら屈折率が既知の材料を用いる手段に代えて、樹脂等のマトリクス材料中に超微粒子を分散させて屈折率を可変とし、目的の屈折率の値に調整した材料を用いることもできる。マトリクス材料中に、分散させる微粒子の候補としては、フッ化マグネシウム等の無機フッ化物、シリカ系微粒子の他、真空、空気あるいは窒素等のガスからなる微小な空孔が挙げられる。低屈折率材料を得るという観点からは、シリカ系中空微粒子をマトリクス中に分散させたものを用いるのが好ましい。これらの微粒子含有層を形成する手段としては、マトリクス形成材料中に分散させて得られるコーティング組成物を塗布し乾燥する方法が挙げられる。

反射防止層の厚みは、通常は0.01～50μm、好ましくは0.1～30μm、さらに好ましくは0.5～20μmである。0.01μm未満であると反射防止効果が発揮できず、50μmを超えると塗膜の厚みにムラが生じやすくなり外観等が悪化し好ましくない。

(3) その他の層

本発明の偏光板保護フィルムにおいては、基材フィルムと反射防止層との間にその他の層を介在させることができる。その他の層としては、プライマー層やハードコート層が挙げられる。

プライマー層は、基材フィルムと反射防止層との接着性の付与及び向上を目的として形成される。プライマー層を構成する材料としては、ポリエステルウレタン系樹脂、ポリエーテルウレタン系樹脂、ポリイソシアネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、主鎖に炭化水素骨格及び／又はポリブタジエン骨格を有する樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ゴム、環化ゴム又はこれらの重合体に極性基を導入した変性物が挙げられる。

なかでも、主鎖に炭化水素骨格及び／又はポリブタジエン骨格を有する樹脂の変性物及び環化ゴムの変性物が好ましい。

主鎖に炭化水素骨格及び／又はポリブタジエン骨格を有する樹脂としては、ポ

リブタジエン骨格もしくはその少なくとも一部を水素添加した骨格を有する樹脂、具体的には、ポリリブタジエン樹脂、水添ポリリブタジエン樹脂、ステレン・ブタジエン・ステレンブロック共重合体（SBS共重合体）及びその水素添加物（SEBS共重合体）などが挙げられる。中でも、ステレン・ブタジエン・ステレンブロック共重合体の水素添加物の変性物が好ましい。

導入する極性基としては、カルボン酸又はその誘導体が好ましく、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、スマール酸等の不飽和カルボン酸；塩化マレイル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸のハロゲン化物、アミド、イミド、無水物、エステル等の誘導体；等による変性物が挙げられ、密着性に優れることから、不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸無水物による変性物が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸がより好ましく、マレイン酸、無水マレイン酸が特に好ましい。これらの不飽和カルボン酸等を、2種以上を混合して用い、変性してもよい。

プライマー層の形成方法は特に制限されず、例えば、プライマー層形成用塗工液を公知の塗工方法により基材フィルム上に塗工して形成する方法が挙げられる。

プライマー層の厚みは特に制限されないが、通常0.01～5μm、好ましくは0.1～2μmである。

ハードコート層は、基材フィルムの表面硬度、耐繰り返し疲労性及び耐擦傷性を補強する目的で形成される。ハードコート層の形成材料としては、有機シリコーン系、メラミン系、エポキシ系、アクリル系等の有機系ハードコート材料；二酸化ケイ素等の無機系ハードコート材料；が挙げられる。なかでも、接着力が良好であり、生産性に優れる観点から、多官能アクリレート系ハードコート材料の使用が好ましい。ハードコート層の形成方法は特に制限されず、例えば、ハードコート層形成用塗工液を公知の塗工方法により基材フィルム上に塗工して、紫外線を照射し硬化させて形成する方法が挙げられる。ハードコート層の厚みは特に限定されないが、通常0.5～30μm、好ましくは3～15μmである。

本発明の偏光板保護フィルムにおいては、反射防止層を保護し、かつ、防汚性能を高めるために、反射防止層上に防汚層をさらに有するのが好ましい。

防汚層を構成する材料としては、反射防止層の機能が阻害されず、防汚層としての要求性能が満たされる限り特に制限はない。通常、疎水基を有する化合物を好ましく使用できる。具体的な例としてはパーフルオロアルキルシラン化合物、パーフルオロポリエーテルシラン化合物、フッ素含有シリコーン化合物を使用することができる。防汚層の形成方法は、形成する材料に応じて、例えば、蒸着、スパッタリング等の物理的気相成長法、CVD等の化学的気相成長法、湿式コーティング法等を用いることができる。防汚層の厚みは特に制限はないが、通常20 nm以下が好ましく、1～10 nmであるのがより好ましい。

本発明の偏光板保護フィルムは、ガスバリア性に優れており、偏光板と張り合わせた場合に、水蒸気や酸素が透過して偏光板の性能が劣化するのを防止することができる。ガスバリア性は、酸素透過率及び水蒸気透過率で評価することができる。本発明の偏光板保護フィルムは、温度23°C、湿度90%RHで測定される酸素透過率が $2.5 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 / \text{day} / \text{atm}$ 以下で、かつ温度38°C、湿度100%RHで測定される水蒸気透過率が $2.5 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day} / \text{atm}$ 以下のものが好ましく、前記酸素透過率が $2.0 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 / \text{day} / \text{atm}$ 以下であり、かつ前記水蒸気透過率が $2.0 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day} / \text{atm}$ 以下であるものがより好ましい。酸素透過率及び水蒸気透過率は、公知の酸素ガス透過率測定装置及び水蒸気透過率測定装置を用いて測定することができる。

本発明の偏光板保護フィルムは、例えば、携帯電話、デジタル情報端末、ポケットベル（登録商標）、ナビゲーション、車載用液晶ディスプレイ、液晶モニター、調光パネル、OA機器用ディスプレイ、AV機器用ディスプレイ等の各種液晶表示素子やエレクトロルミネッセンス表示素子あるいはタッチパネル等の偏光板の保護フィルムとして有用である。

2) 偏光板保護フィルムの製造方法

本発明の偏光板保護フィルムの製造方法は、樹脂材料からなる基材フィルム表面上、又はその他の層が形成された基材フィルムの当該その他の層表面上に、反

射防止層を形成する工程を有する偏光板保護フィルムの製造方法であって、前記反射防止層を、イオンプレーティング法、スパッタリング法、真空蒸着法、無電解めっき法、電気めっき法又はこれらを組み合わせた方法のいずれかの方法により形成することを特徴とする。

本発明の偏光板保護フィルムの製造方法においては、前記反射防止層を形成する工程が、基材フィルムの表面上又は表面にその他の層が形成された基材フィルムの当該その他の層の表面上に、複数の無機酸化物薄膜を順次積層することにより反射防止層を形成するものであって、前記基材フィルム又は表面上にその他の層が形成された基材フィルムを、無機酸化物薄膜を形成する成膜手段を有する複数の成膜室を順次通過させ、それぞれの成膜室が有する成膜手段によって、前記基材フィルム表面上、又はその他の層が形成された基材フィルムの当該その他の層の表面上に、複数の無機酸化物薄膜を順次積層する工程であるのが好ましい。

本発明の偏光板保護フィルムの製造方法は、光弾性係数が 9×10^{-12} Pa⁻¹ 未満、飽和吸水率が 0.05% 未満であり、かつ、樹脂材料を平均厚み 50 μm、大きさ 100 mm × 100 mm のフィルムに成形し、60°C、湿度 95% の雰囲気下に 500 時間放置したときの反り率が 1% 以下である基材フィルムを用いるものであるため、従来のように、反射防止層を形成する前に乾燥工程を設ける必要がない。また、反射防止層を形成する前のフィルムを、吸湿を防止するために特別な乾燥条件下で、保存・運搬する必要もない。従って、以下に述べるように、基材フィルムから、プライマー層、ハードコート層、反射防止層及び防汚層を連続成膜することで、偏光板保護フィルムを連続生産することができる。

この連続生産する方法は、例えば、第 2 図に示す成膜装置を用いて実施することができる。第 2 図に示す成膜装置は、プライマー層形成部 4、ハードコート層形成部 5、反射防止層形成部 6、及び防汚層形成部 7 からなる。反射防止層形成部 6 は、無機酸化物薄膜を形成する成膜手段を有する 4 つの成膜室 (6a ~ 6d) からなる。この成膜装置は、基材フィルム上に、プライマー層、ハードコート層、4 層からなる反射防止層及び防汚層を連続的に成膜する連続装置である。

先ず、ロール状に巻き取られた長尺の基材フィルム 3 上に、プライマー層形成

部4及びハードコート層形成部5において、プライマー層及びハードコート層を順次形成する。プライマー層及びハードコート層の形成材料及び形成方法は上述したとおりである。

次に、反射防止層形成部6の4つの成膜室(6a～6d)を順次通過させ、それぞれの成膜室が有する成膜手段によって、基材フィルムのハードコート層の表面上に、複数の薄膜を順次積層することで、計4層からなる反射防止層を形成する。ここで、反射防止層の成膜手段としては特に制限されず、公知の成膜手段を採用できるが、無機酸化物薄膜を成膜する場合には、イオンプレーティング法、スパッタリング法、真空蒸着法、無電解めっき法、電気めっき法のいずれかの成膜手段であるのが好ましい。

次いで、反射防止層が形成された基材フィルムを防汚層形成部7に送り込み、反射防止層上に防汚層を形成する。防汚層の形成材料及び形成方法は上述したとおりである。表面に防汚層が形成された基材フィルム(偏光板保護フィルム)8は、ロール状に巻き取られ、保存・運搬することができる。

反射防止層を形成する装置の別の態様として、第3図に示す装置が挙げられる。第3図に示す連続真空スパッタ成膜装置は、真空室6e内に、巻き出しロール10a、ガイドロール9a、9b、9c、9d、成膜ロール10b、ターゲット11a、11bを備えた成膜カソード12a、12b、巻き取りロール10c、真空ポンプ13を備えている。そして、ロール状に巻かれた長尺のハードコート層積層フィルム3aは、巻き出しロール10aに装填されている。

なお、第3図に示す連続真空スパッタ成膜装置ではターゲット及び成膜カソードをそれぞれ2つ備えているが、これらの設置数は特に制限されない。

まず、装填されたハードコート層が積層された基材フィルム3aは、巻き出しロール10aから巻き出された後、複数のガイドロール9a、9bに導かれて、成膜ロール10bに外接し、さらに別のガイドロール9c、9dを経て、巻き取りロール10cに至るようになっている。成膜ロール10bの周りにターゲット11a、11bを備えた成膜カソード12a、12bが設置されており、スパッタリングで成膜ロール10bに巻回された基材フィルム3aの表面に低屈折率層

及び高屈折率層が連続的に成膜される。次いで、高屈折率層及び低屈折率層が積層されたハードコート層が積層された基材フィルム3aは、反対側のガイドロール9c、9dに導かれ、巻き取りロール10cにより巻き取られる。

ここで、成膜ロール10bの温度T_s(°C)は、基材フィルムに使用する樹脂材料のガラス転移温度をT_g(°C)とすると、(T_g-130)(°C) < T_s(°C) < T_g(°C)の範囲にすることが好ましい。成膜ロールの温度T_sを前記範囲とすることにより、高屈折率層及び低屈折率層がハードコート層積層フィルム全面に均一に積層することができ、それにより反射率の均一な反射防止層を形成させることができる。

このスペッタリングによる成膜の際、真空室6eは真空ポンプ13により常に排気され、図示しないが成膜に必要となる作用ガスや反応ガスがボンベにより導入される。作用ガスとしては、不活性なガスが挙げられ、具体的にはアルゴンなどの希ガスが用いられる。反応性ガスとしては、通常酸素が挙げられる。真空室内の圧力は、通常10⁻²~10⁻⁵Paの範囲である。

本発明において、低屈折率層及び高屈折率層をそれぞれ2層以上形成させる場合には、第3図に示すようなフィルム巻き取り式真空成膜装置を用いて巻き取り方向などを順次変えて（例えば、巻き取りロール10cを巻き出しロールにし、巻き出しロール10aを巻き取りロールにする。）、連続的に高屈折率層及び低屈折率層を形成させてもよいし、第3図に示すようなフィルム巻き取り式真空成膜装置を2連に連接して、連続的に低屈折率層及び高屈折率層を形成せることもよい。

なお、本実施形態では、計4層からなる反射防止層を連続成膜することにより偏光板保護フィルムを製造しているが、反射防止層の層構成はこれに限定されるものではなく、単層、あるいは2層や3層、5層以上の多層からなる反射防止層も同様の方法により形成することができる。

また、複数の反射防止層を連続成膜する場合及び反射防止層の上に防汚層を成膜する場合においては、反射防止層間あるいは反射防止層と防汚層との層間密着性を高めるために、反射防止層の表面に表面改質処理を施すこともできる。表面

改質処理を行うことにより、反射防止層間あるいは反射防止層と防汚層との密着性を向上させることができる。表面改質処理する方法としては、前述したエネルギー線照射処理や薬品処理などが挙げられる。

以上のようにして製造される偏光板保護フィルムの層構成の一例を第4図に示す。第4図に示す偏光板保護フィルム81は、図中下側から、基材フィルム層14、プライマー層21、ハードコート層31、第1の反射防止膜41a、第2の反射防止膜41b、第3の反射防止膜41c、第4の反射防止膜41dの4層からなる反射防止層41、及び防汚層51からなっている。

本発明の製造方法により得られる偏光板保護フィルムは、層間密着性に優れており、高温、高湿度下に長時間置いた場合であっても、層間剥離等が起こることがない。

3) 反射防止機能付偏光板

本発明の反射防止機能付偏光板は、本発明の偏光板保護フィルムの基材フィルムの反射防止層が設けられていない側の一面に、偏光板が積層されてなることを特徴とする。

本発明で使用できる偏光板は、偏光板としての機能を有するものであれば、特に限定はされない。例えば、ポリビニルアルコール(PVA)系やポリエン系の偏光板が挙げられる。

偏光板の製造方法は特に限定されない。PVA系の偏光板を製造する方法としては、PVA系フィルムにヨウ素イオンを吸着させた後に一軸に延伸する方法、PVA系フィルムを一軸に延伸した後にヨウ素イオンを吸着させる方法、PVA系フィルムへのヨウ素イオン吸着と一軸延伸とを同時に行う方法、PVA系フィルムを二色性染料で染色した後に一軸に延伸する方法、PVA系フィルムを一軸に延伸した後に二色性染料で吸着する方法、PVA系フィルムへの二色性染料での染色と一軸延伸とを同時に行う方法が挙げられる。また、ポリエン系の偏光板を製造する方法としては、PVA系フィルムを一軸に延伸した後に脱水触媒存在下で加熱・脱水する方法、ポリ塩化ビニル系フィルムを一軸に延伸した後に脱塩酸触媒存在下で加熱・脱水する方法等の公知の方法が挙げられる。

本発明の反射防止機能付偏光板は、本発明の偏光板保護フィルムの基材フィルムの反射防止層が設けられていない側の一面に、偏光板を積層することにより製造することができる。

偏光板保護フィルムと偏光板との積層は、接着剤や粘着剤等の適宜な接着手段を用いて貼り合わせることができる。接着剤又は粘着剤としては、例えば、アクリル系、シリコーン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリエーテル系、ゴム系等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性や透明性等の観点から、アクリル系のものが好ましい。

本発明の反射防止機能付偏光板の層構成断面図を第5図に示す。第5図に示す反射防止機能付偏光板91は、本発明の偏光板保護フィルムの反射防止層41が設けられていない面側に、接着剤又は粘着剤層71を介して、偏光板61が積層された構造を有している。

本発明の反射防止機能付偏光板においては、偏光板の本発明の偏光板保護フィルムが積層されていない方の面に、接着剤又は粘着剤層を介して、別の保護フィルムが積層されていてもよい。保護フィルムとしては、光学異方性が小さい材料からなるものが好ましい。光学異方性が小さい材料としては、特に制限されず、例えばトリアセチルセルロースなどのセルロースエステルや脂環式構造含有重合体樹脂などが挙げられるが、透明性、低複屈折性、寸法安定性などに優れる点から脂環式構造含有重合体樹脂が好ましい。脂環式構造含有重合体樹脂としては、本発明の基材フィルムの部分で記載したものと同様のものが挙げられる。接着剤又は粘着剤としては、偏光板保護フィルムと偏光板との積層に用いる接着剤又は粘着剤と同様のものが挙げられる。本発明の反射防止機能付偏光板の厚みは、特に制限されないが、通常60μmから2mmの範囲である。

本発明の反射防止機能付偏光板は、高温・高湿度の環境下に長時間置かれた場合であっても、全体に反りや変形、歪み等が生じ難い構造の偏光板となっている。

4) 光学製品

本発明の光学製品は、本発明の反射防止機能付偏光板を備えることを特徴とす

る。本発明の光学製品の好ましい具体例としては、液晶表示装置、タッチパネル、エレクトロルミネッセンス表示装置等が挙げられる。

本発明の反射防止機能付偏光板を備える光学製品の一例として、本発明の反射防止機能付偏光板を備える液晶表示装置の層構成例を第6図に示す。第6図に示す液晶表示装置は、下から順に、偏光板101、位相差板102、液晶セル103、及び本発明の反射防止機能付偏光板91からなる。反射防止機能付偏光板91は、液晶セル103上に、接着剤又は粘着剤（図示を省略）を介して、偏光板面と貼り合わせて形成されている。液晶セル103は、例えば第7図に示すように、透明電極104を備えた電極基板105の2枚をそれぞれ透明電極104が対向する状態で所定の間隔をあけて配置するとともに、その間隙に液晶106を封入することにより作製される。第7図中、107はシールである。

液晶106の液晶モードは特に限定されない。液晶モードとしては、TN (Twisted Nematic) 型、STN (Super Twisted Nematic) 型、HAN (Hybrid Alignment Nematic) 型、VA (Vertical Alignment) 型、MVA (Multiple Vertical Alignment) 型、IPS (In Plane Switching) 型、OCB (Optical Compensated Bend) 型等が挙げられる。

また、第7図に示す液晶表示装置は、印加電圧が低い時に明表示、高い時に暗表示であるノーマリーホワイトモードでも、印加電圧が低い時に暗表示、高い時に明表示であるノーマリーブラックモードでも用いることができる。

本発明の光学製品は、高温・高湿度下での使用における変形や応力が生じることなく耐久性に優れる本発明の反射防止機能付き偏光板を備える。従って、高温・高湿度下で長時間にわたって使用する場合であっても、表示パネル端部の色抜けや、表示パネル面内の色相のバラツキ等がないものである。

(実施例)

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

(1) 分子量及び分子量分布

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより測定し、ポリイソプレン換算値にて算出した。

(2) ガラス転移温度 (T_g)

JIS K 7121に基づいて測定した。

(3) メルトフローレート

JIS K 6719に基づいて、280°C、2. 16 kgf の荷重で測定した。

(製造例 1)

7, 8-ベンゾトリシクロ[4. 3. 0. 1². 5]デカ-3-エン（慣用名：メタノテトラヒドロフルオレン。以下、MTFと略記する。）、テトラシクロ[4. 4. 0. 1². 5. 1⁷. 1⁰]ードデカ-3-エン（慣用名：テトラシクロドデセン。以下、TCDと略記する。）、及びトリシクロ[4. 3. 0. 1². 5]デカ-3, 7-ジエン（慣用名：ジシクロペントジエン。以下、DCPと略記する。）を、MTF/TCD/DCP = 26. 8/35/38. 2 の重量比で含む混合物を公知の方法で開環重合し、次いで水素添加してMTF/TCD/DCP開環共重合体水素添加物1を得た。この開環共重合体水素添加物1の重量平均分子量 (M_w) は41, 000、MWD (=重量平均分子量/数平均分子量) は2. 1、ガラス転移温度 (T_g) は136°C、メルトフローレートは4. 2 g/10分であった。

この開環共重合体水素添加物1の100重量部に対して0. 2重量部のフェノール系老化防止剤ペンタエリスリチルテトラキス(3-(3, 5-ジーターシヤリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)を混合し、二軸混練機で混練し、ストランド（棒状の溶融樹脂）をストランドカッターに通してペレット（粒状）状の成形材料を得た。

(製造例 2)

DCP及びビシクロ[4. 2. 1]ヘプト-2-エン（慣用名：ノルボルネン。以下、NBと略記する。）を、DCP/NB = 80/20の重量比で含む混合

物を公知の方法で開環重合し、次いで水素添加してD C P／N B開環共重合体水素添加物2を得た。この開環共重合体水素添加物2のM_wは43,000、M_w/M_nは3.2、T_gは70°C、メルトフローレートは23 g／10分であった。得られた開環共重合体水素添加物2を用いて、製造例1と同様にしてペレット（粒状）状の成形材料を得た。

（製造例3）ハードコート剤の調製

6官能ウレタンアクリレートオリゴマー（新中村化学社製、商品名「NKオリゴ U-6 HA」）30部、ブチルアクリレート40部、イソボロニルメタクリレート（新中村化学社製、商品名「NKエステル IB」）30部、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オノン10部をホモジナイザーで混合して紫外線硬化性樹脂組成物からなるハードコート剤を調整した。

（製造例4）プライマー溶液の調製

無水マレイン酸変性スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水素添加物（旭化成社製、タフテックM1913、メルトイインデックス値は200°C、5 kg荷重で4.0 g／10分、スチレンブロック含量30重量%、水素添加率80%以上、無水マレイン酸付加量2%）2部を、キシレン8部とメチルイソブチルケトン40部の混合溶媒に溶解し、孔径1 μmのポリテトラフルオロエチレン製のフィルターをろ過して、完全な溶液のみをプライマー溶液として調整した。

（実施例1）

製造例1で得られたペレットを、空気を流通させた熱風乾燥機を用いて110°Cで、4時間乾燥した。そしてこのペレットを、リーフディスク形状のポリマーフィルター（ろ過精度30 μm）を設置した65 mm φのスクリューを備えた樹脂溶融混練機を有するTダイ式フィルム溶融押出し成形機を使用し、内面に表面粗さR_a=0.15 μmのクロムメッキを施した350 mm幅のT型ダイスを用いて溶融樹脂温度260°C及びダイス温度260°Cで押し出し、押出されたシート状MTF/TCD/D C P開環共重合体水素添加物1を、第1冷却ドラム（直径250 mm、温度：135°C、周速度R₁：14.50 m／分）に密着させ、次

いで第2冷却ドラム（直径250mm、温度：125°C、周速度R₂：14.46m/分）、次いで第3冷却ドラム（直径250mm、温度：100°C、周速度R₃：14.46m/分）に順次密着させて移送し、長さ300m、膜厚40μmの基材フィルム1Aを押出成形した。得られた長尺の基材フィルム1Aは、ロール状に巻き取った。また、この基材フィルム1Aの揮発性成分の含有量は0.01重量%以下、飽和吸水率は0.01重量%以下であった。

この基材フィルム1Aの両面に、高周波発振機（コロナジェネレーターHVO-5-2、Tamtec社製）を用いて、出力電圧100%、出力250Wで、直径1.2mmのワイヤー電極で、電極長240mm、ワーク電極間1.5mmの条件で3秒間コロナ放電処理を行い、表面張力が0.072N/mになるように表面改質した基材フィルム1Bを得た。このフィルムは再度ロール状に巻き取った。

製造例4で得られたプライマー溶液を、前記表面改質した基材フィルム1Bの表面改質処理を行った面のうち片面に、乾燥後のプライマー層の膜厚が0.5μmになるように、ダイコーラーを用いて塗布し、80°Cの乾燥炉中で5分間乾燥させて、プライマー層を有する基材フィルム1Cを得た。

プライマー層を有する基材フィルム1Cのプライマー層を有する方の面に、製造例3で得たハードコート剤を硬化後のハードコート層の膜厚が5μmになるように、ダイコーラーを用いて連続的に塗布した。次いで、80°Cで5分間乾燥させた後、紫外線照射（積算光量300mJ/cm²）を行い、ハードコート剤を硬化させ、ハードコート層付きフィルム1Dを得た。このハードコート層付きフィルム1Dは、ロール状に巻き取った。硬化後のハードコート層の膜厚は5μmであった。

次いで、上記ハードコート層付フィルム1Dの長尺ロールを、第3図に示すような連続真空スパッタ成膜装置内に装填し、内部を真空排気した。真空チャンバーの圧力が1×10⁻⁵Paとなった時点でスパッタリング法による成膜を開始し、成膜ロールにより温度80°Cで、低屈折率層（SiO₂層）と高屈折率層（ITO層）が交互に積層されてなる、合計4層からなる反射防止層を形成した。

反射防止層の厚みは、ハードコート層側から第1のSiO₂層：20nm、第1のITO層：30nm、第2のSiO₂層：40nm、第2のITO層：100nmであった。

次いで、防汚層としてフッ素系表面防汚コーティング剤（ダイキン工業社製、オプツールDSX）をパーフルオロヘキサンで0.1重量%に希釀して、ディップコート法により塗布した。塗布後、60℃で1分間加熱乾燥して厚さ5nmの防汚層を形成させた。

以上のようにして、第4図に示すのと同様な層構造を有する偏光板保護フィルム1Eを得た。

(比較例1)

基材フィルム1Aに代えて、厚さが50μmのトリアセチルセルロースフィルム（商品名：フジタック、富士写真フィルム製、基材フィルム2Aとする。）を使用する以外は、実施例1と同様にして操作して、比較例1の偏光板保護フィルム2Eを得た。

(比較例2)

基材フィルム1Aに代えて、厚さが50μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（商品名：ルミラーT60#50、東レ製、基材フィルム3Aとする。）を使用する以外は、実施例1と同様にして操作して、比較例2の偏光板保護フィルム3Eを得た。

(比較例3)

製造例1で得たペレットに代えて製造例2で得たペレットを使用し、溶融樹脂温度及びダイス温度を200℃にし、第1冷却ドラムの温度を75℃、第2冷却ドラムの温度を65℃、第3冷却ドラムの温度を55℃とした以外は実施例1と同様に操作して、比較例3の基材フィルム4Aを得た。また、実施例1と同様にして比較例3の偏光板保護フィルム4Eを得た。

基材フィルムの性能評価試験

実施例1及び比較例1～3で用いた基材フィルム1A～4Aの光弾性係数、飽和吸水率、反り率及び揮発性成分の含有量を下記に示す方法により測定した。

(光弾性係数)

基材フィルムに50～150gの範囲で荷重を加えながら、フィルム面内のレターデーションをレターデーション測定装置（王子計測機器（社）製、「KOB RA-21ADH」）を用いて測定し、これをフィルムの厚みで割って複屈折値 Δn を求める。荷重を変えながら Δn を求め、荷重- Δn 曲線を作成し、その傾きを光弾性係数とした。

(飽和吸水率)

ASTM D530に従い、23°Cで1週間浸漬して増加重量を測定することにより求めた。

(反り率)

基材フィルムを切断して、100mm×100mmの試験片とし、このものを60°C、95RH%で500時間放置した後、試験後の試験片を、上に凹の状態になる向きに水平な定盤上に置き、定盤面と、定盤面からもっとも遠い部分の下側までの距離 h (mm) をノギスで測定し、その距離の試験片の長さに対する割合として求めた。すなわち、式：反り率 (%) = $h / 100 \times 100$ で求めた。

(揮発性成分の含有量)

ガスクロマトグラフィーにより、分子量200以下の物質の合計量を計算した。

吸水率、光弾性係数、反り率及び揮発性成分の含有量を測定した結果を第1表に示す。

偏光板保護フィルムの性能評価試験

実施例1、比較例1～3で得た偏光板保護フィルム1E～4Eのガスバリア性及び密着性を、以下に示す試験を行い評価した。評価結果を第1表に示す。

(ガスバリア試験)

偏光板保護フィルムの酸素ガス透過率及び水蒸気透過率を下記に示す測定装置及び測定条件で測定した。評価結果を下記第1表に示す。

酸素ガス透過率：酸素ガス透過率測定装置（OX-TRAN 2/20、MC CON社製）を用いて、温度23°C、湿度90%RHで測定した。

水蒸気透過率：水蒸気透過率測定装置（PERMATRAN-W3／31、MOCON社製）を用いて、温度38°C、湿度100%RHで測定した。

(密着性試験)

初期と耐久試験後（65°C、95%RHに500時間放置後）における偏光板保護フィルムの密着性試験を、クロスカット法による剥離試験で行った。防汚層の上からカッターにより1mm間隔で縦横互いに直角に交わる各11本の切れ目を入れ、1mm四方の碁盤目を100目作り、その碁盤目にセロハン粘着テープ（積水化学社製）を貼り、これを貼った表面に対して垂直方向に引っ張って剥がし、100目中剥離しなかった目の数で評価した。評価結果を第1表に示す。

(反射率)

分光光度計（日本分光社製：「紫外可視近赤外分光光度計 V-570」）を用い、入射角5°にて反射スペクトルを測定し、波長550nmの反射率を求めた。

液晶表示素子の作製

(1) 反射防止機能付偏光板の製造

重合度2400、厚さ75μmのポリビニルアルコールフィルムを、ヨウ素とヨウ化カリウム配合の40°Cの染色浴に浸漬して染色処理を行った後、ホウ酸とヨウ化カリウムを添加した60°Cの酸性浴中で総延伸倍率が5.3倍となるように延伸処理と架橋処理を行った。水洗処理した後、40°Cで乾燥して、厚さ28μmの偏光板を得た。

実施例1で得た偏光板保護フィルム1Eの基材フィルム面側に、アクリル系接着剤（住友スリーエム社製、「DP-8005クリア」）を介して、上記偏光板を張り合わせ、また偏光板のもう片方の面側に、アクリル系接着剤を介して、表面改質した基材フィルム1Bを貼り合わせて、反射防止機能付偏光板1Fを作製した。また、偏光板保護フィルム2E～4Eを用いて同様の操作を行って、反射防止機能付偏光板2F～4Fをそれぞれ得た。

(2) 液晶表示素子の作製

プラスチックセル基板を使用した液晶表示セル（3インチ、プラスチック基板

の厚さ 400 μm) を準備し、これのフロント側と、上記で得た反射防止機能付偏光板 1F～4F の偏光板側とを貼り合わせた。また、もう 1 枚の偏光板を用意し、これをリア用として、液晶表示セルの反対面に貼り合わせて、液晶表示素子をそれぞれ作製した。この液晶表示素子を 60°C、95%RH の環境下で 500 時間放置した後、照度 33000 ルックス (Lux) のバックライトの上に置き、液晶セルのパネル端部の色抜けや、パネル面内の色相のばらつきを目視観察した。パネル端部付近での光漏れがなく、均一な黒表示が得られた場合を○、パネル端部付近で多少の光漏れが見られた場合を△、パネル端部から離れたところ（パネル面内）でも光漏れが見られ、色相のばらつきが見られた場合を×として評価した。評価結果を第 1 表に示す。

第 1 表

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
基材フィルム	1A	2A	3A	4A
樹脂材料	a	b	c	d
光弾性係数($\times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$)	6	30	50	9
飽和吸水率(重量%)	<0.01	3.5	0.8	<0.01
反り率(%)	0.7	6.0	4.0	3.0
揮発性成分の含有量(重量%)	<0.01	6	3	<0.01
偏光板保護フィルム	1E	2E	3E	4E
反射率(%)	0.40	0.50	0.50	0.50
密着性(初期)	100/100	20/100	100/100	100/100
密着性(耐久試験後 * 1)	100/100	10/100	70/100	70/100
ガスバリア性(酸素 * 2)	0.66	3.20	1.00	0.80
ガスバリア性(水蒸気 * 3)	0.60	13.20	1.15	0.80
偏光板の下面に積層する 基材フィルム	1B	2B	3B	4B
反射防止機能付偏光板	1F	2F	3F	4F
表示性能	○	△	×	△

(樹脂材料)

a:MTF/TCD/DCP開環共重合体水素添加物1

b:トリアセチルセルロース

c:ポリエチレンテレフタート

d:DCP/NB開環共重合体水素添加物2

(* 1) 65°C 95RH% 500hr

(* 2) $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ (* 3) $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$

第1表より、実施例1の偏光板保護フィルムは、基材フィルムの光弾性係数が $9 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 未満、飽和吸水率が 0.05% 未満であり、かつ基材フィルムを構成する樹脂材料を平均厚み 50 μm 、大きさ 100 mm × 100 mm のフィルムに成形し、60°C、湿度 95% の雰囲気下に 500 時間放置したときの反り率が 1% 以下であるので、反射防止層を形成する前に基材フィルムの乾燥を行わなくとも、反射防止層を形成した後において、フィルムがカールしたり、複雑な形状に変形することがない。また、偏光板と貼り合わせたときの密着性も

良好である。また、実施例 1 で得られた偏光板保護フィルムに反射防止層を形成した偏光板保護フィルムは、ガスバリア性に優れており、偏光板を貼りあわせた後、液晶表示装置に組み込んで、高温・高湿度環境下に長時間放置した後でも、パネル端部に色抜けなどが見られない。

一方、比較例 1 及び 2 の偏光板保護フィルムは、基材フィルムの光弾性係数、飽和吸水率が大きく、かつ及び基材フィルムを構成する樹脂材料を平均厚み 50 μm 、大きさ 100 mm × 100 mm のフィルムに成形し、60°C、湿度 95% の雰囲気下に 500 時間放置したときの反り率が大きいので、反射防止層を形成した後においてフィルム全体がカールしていた。そのため、偏光板と貼り合せる場合には、カールしたフィルムを一旦平坦化する必要があり、作業効率に劣る。比較例 1 の偏光板保護フィルムに反射防止層を形成した偏光板保護フィルムは、ガスバリア性及び密着性に劣る。また、偏光板を貼りあわせた後、液晶表示装置に組み込んで、高温・高湿度環境下に長時間放置した場合、パネルは端部付近において光漏れが認められる。比較例 2 の偏光板保護フィルムは、ガスバリア性に優れるものの、偏光板を貼りあわせた後、液晶表示装置に組み込んで、高温・高湿度環境下に長時間放置した場合、パネル端部のみならず、端部から離れたところからも光漏れが認められる。

比較例 3 の偏光板保護フィルムは、基材フィルムの光弾性係数、飽和吸水率は実施例 1 で使用している基材フィルムと同等であるが、基材フィルムを構成する樹脂材料を平均厚み 50 μm 、大きさ 100 mm × 100 mm のフィルムに成形し、60°C、湿度 95% の雰囲気下に 500 時間放置したときの反り率が大きい。そのため、初期の密着性、ガスバリア性は実施例 1 の偏光板保護フィルムと同等であるが、反射防止層を形成した後に、カールが発生していた。従って、偏光板と貼り合せる際においては、平坦化の作業が必要であり、作業効率に劣る。比較例 3 の偏光板保護フィルムは、偏光板を貼りあわせた後、液晶表示装置に組み込んで、高温・高湿度環境下に長時間放置した場合、パネル端部付近において光漏れが認められる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、高温・高湿度環境下に長時間置かれた場合であっても、反りや変形、歪み等が生じ難い構造の偏光板保護フィルムが提供される。また、本発明の偏光板保護フィルムは密着性に優れる。

本発明の製造方法によれば、本発明の偏光板保護フィルムを効率よく製造することができる。本発明においては、光弾性係数、吸水率及び反り率が低い基材フィルムを用いるので、反射防止層を形成する前に、特別にフィルムを乾燥する必要がなくなる。

本発明の反射防止機能付偏光板は、本発明の偏光板保護フィルムを用いるものであり、しかもガスバリア性に優れる。従って、この反射防止機能付偏光板を、液晶表示装置等の光学製品の液晶表示素子に組み込み、高温・高湿度環境下に長時間放置した場合であっても、優れた表示性能が維持される。

本発明の光学製品は、本発明の反射防止機能付偏光板を備えるので、耐熱性及び耐湿性に優れるものである。

請求の範囲

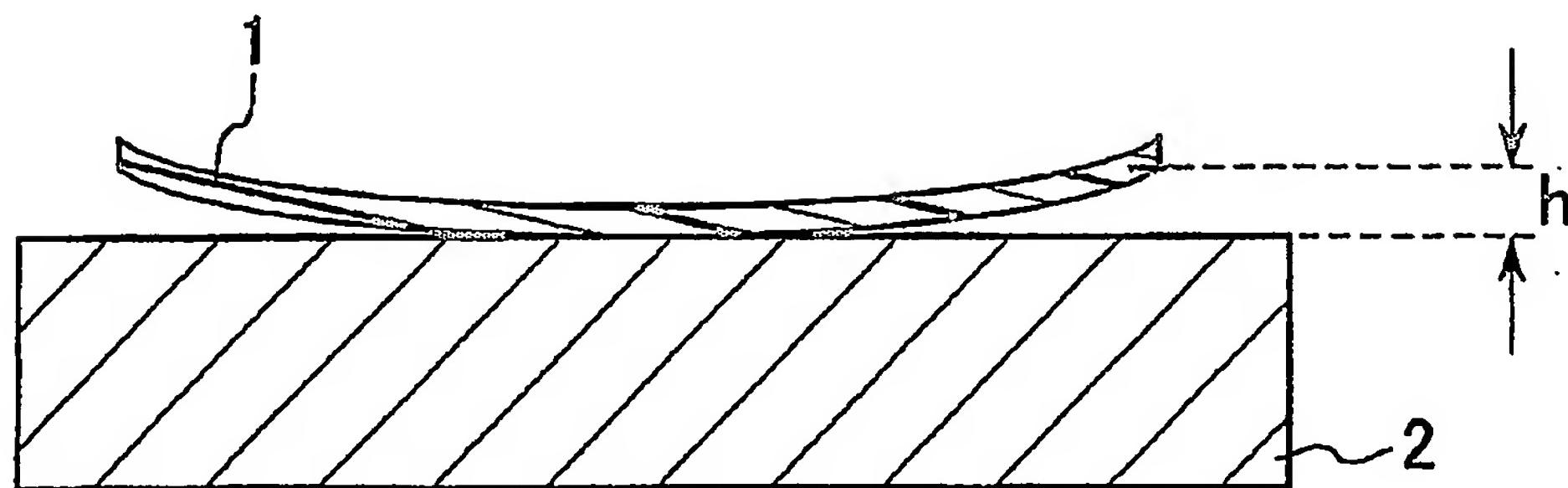
1. 樹脂材料からなる基材フィルムの少なくとも一面に、直接又はその他の層を介して反射防止層が積層されてなる偏光板保護フィルムであって、前記基材フィルムの光弾性係数が 9×10^{-12} Pa⁻¹ 未満、飽和吸水率が 0.05% 未満であり、かつ、前記基材フィルムを構成する樹脂材料を、平均厚み 50 μm、大きさ 100 mm × 100 mm のフィルムに成形し、60 °C、湿度 95% の雰囲気下に 500 時間放置したときの反り率が 1% 以下であることを特徴とする偏光板保護フィルム。
2. 前記樹脂材料が、脂環式構造含有重合体樹脂を含むものであることを特徴とする請求項 1 に記載の偏光板保護フィルム。
3. 前記反射防止層が、無機酸化物の単層膜若しくは 2 層以上の多層膜であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の偏光板保護フィルム。
4. 樹脂材料からなる基材フィルム表面上、又はその他の層が形成された基材フィルムの当該その他の層表面上に反射防止層を形成する工程を有する偏光板保護フィルムの製造方法であって、前記反射防止層を、イオンプレーティング法、スパッタリング法、真空蒸着法、無電解めっき法、電気めっき法又はこれらを組み合わせた方法のいずれかの方法により形成することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の偏光板保護フィルムの製造方法。
5. 前記反射防止層を形成する工程が、基材フィルムの表面上、又は表面にその他の層が形成された基材フィルムの当該その他の層の表面上に、複数の無機酸化物薄膜を順次積層することにより反射防止層を形成するものであって、
前記基材フィルム又は表面上にその他の層が形成された基材フィルムを、無機酸化物薄膜を形成する成膜手段を有する複数の成膜室を順次通過させ、それぞれの成膜室が有する成膜手段によって、前記基材フィルム表面上、又はその他の層が形成された基材フィルムの当該その他の層の表面上に、複数の無機酸化物薄膜を順次積層する工程であることを特徴とする請求項 4 に記載の偏光板保護フィルムの製造方法。
6. 前記基材フィルムが、脂環式構造含有重合体樹脂を含む樹脂材料からなるフ

イルムであることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の偏光板保護フィルムの製造方法。

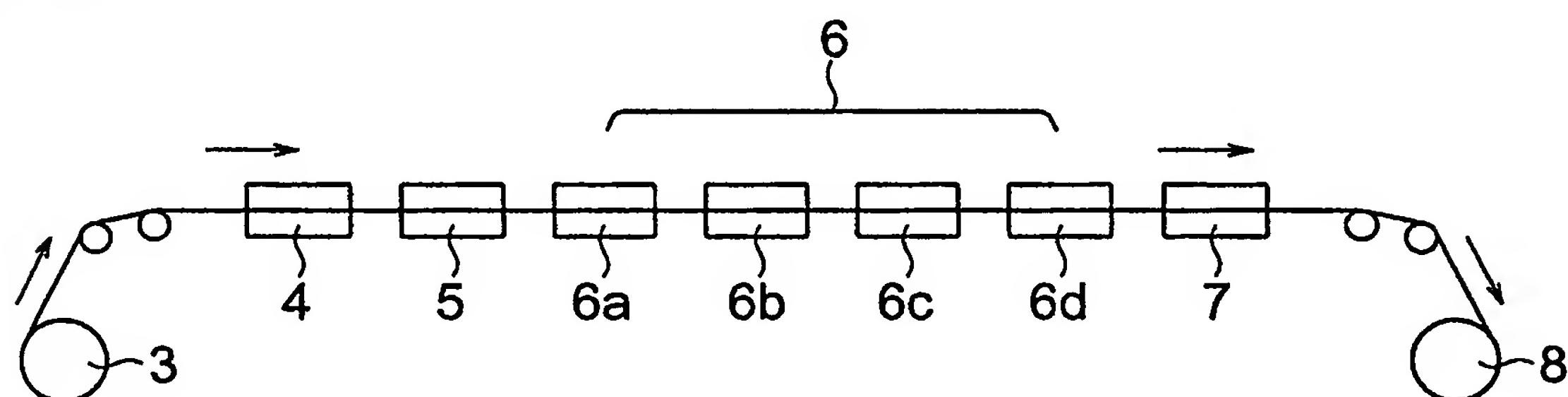
7. 請求項 1～3 のいずれかに記載の偏光板保護フィルムの基材フィルムの反射防止層が設けられていない側の一面に、偏光板が積層されてなることを特徴とする反射防止機能付偏光板。

8. 請求項 7 に記載の反射防止機能付偏光板を備えることを特徴とする光学製品。

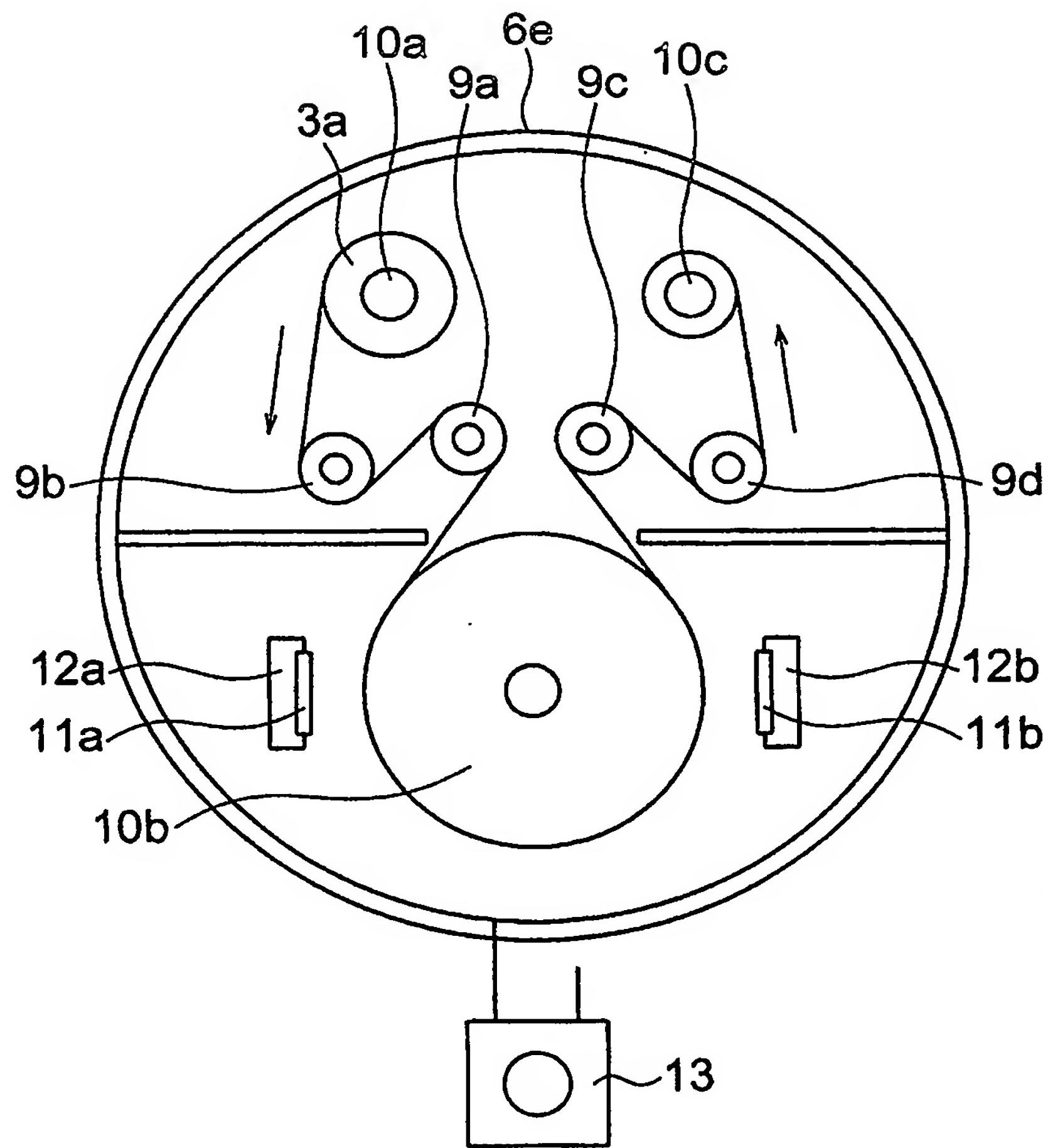
第1図



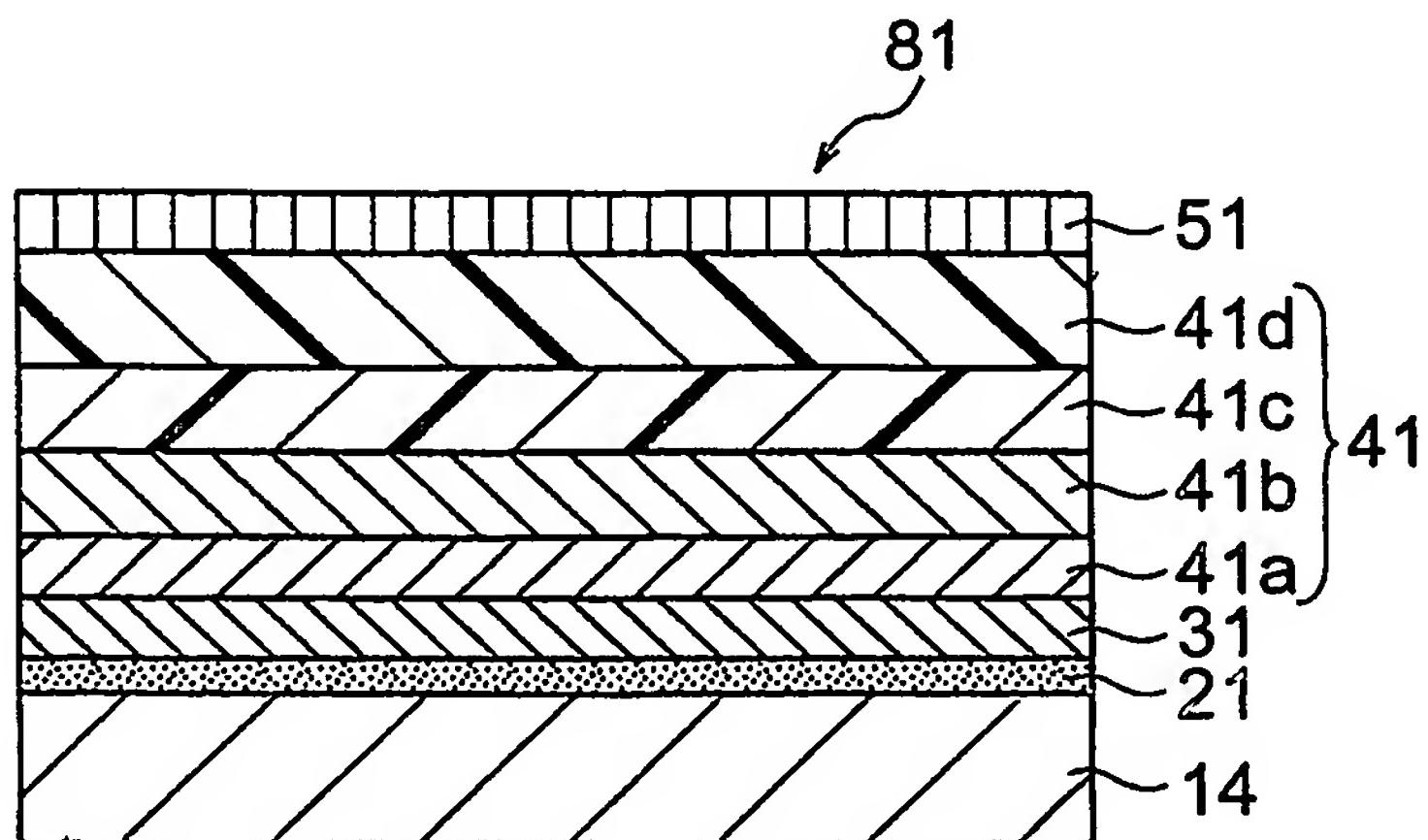
第2図



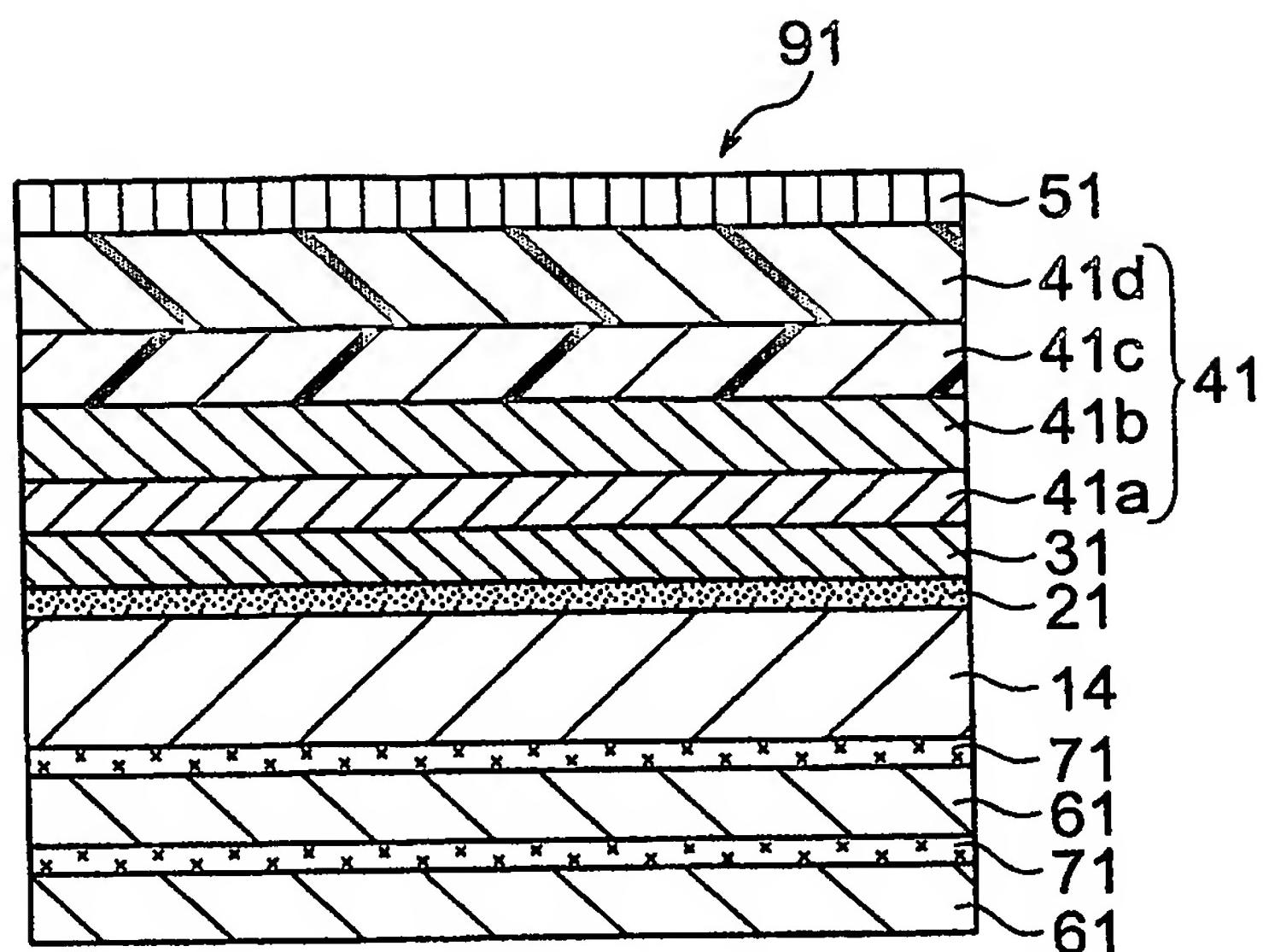
第3図



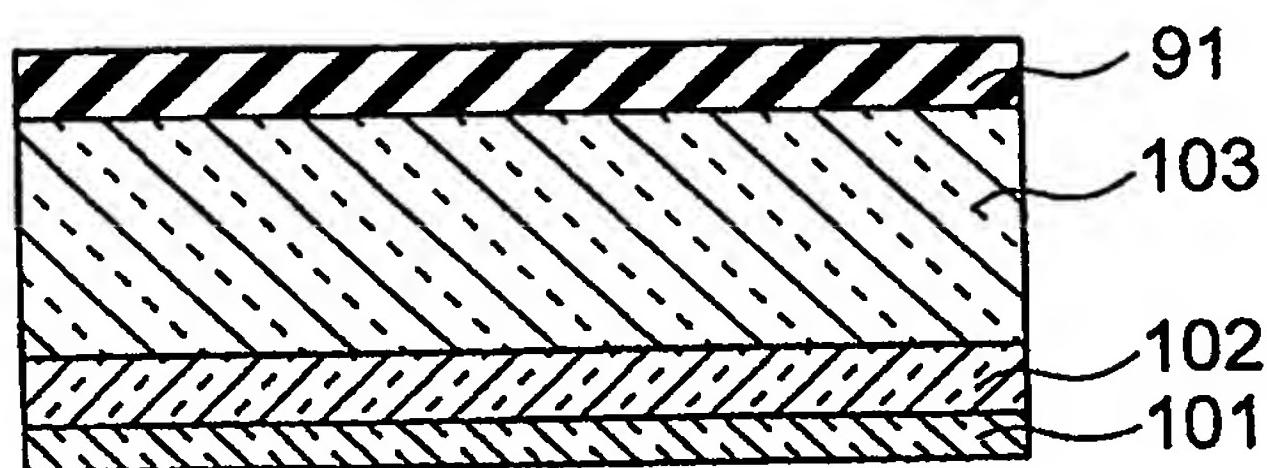
第4図



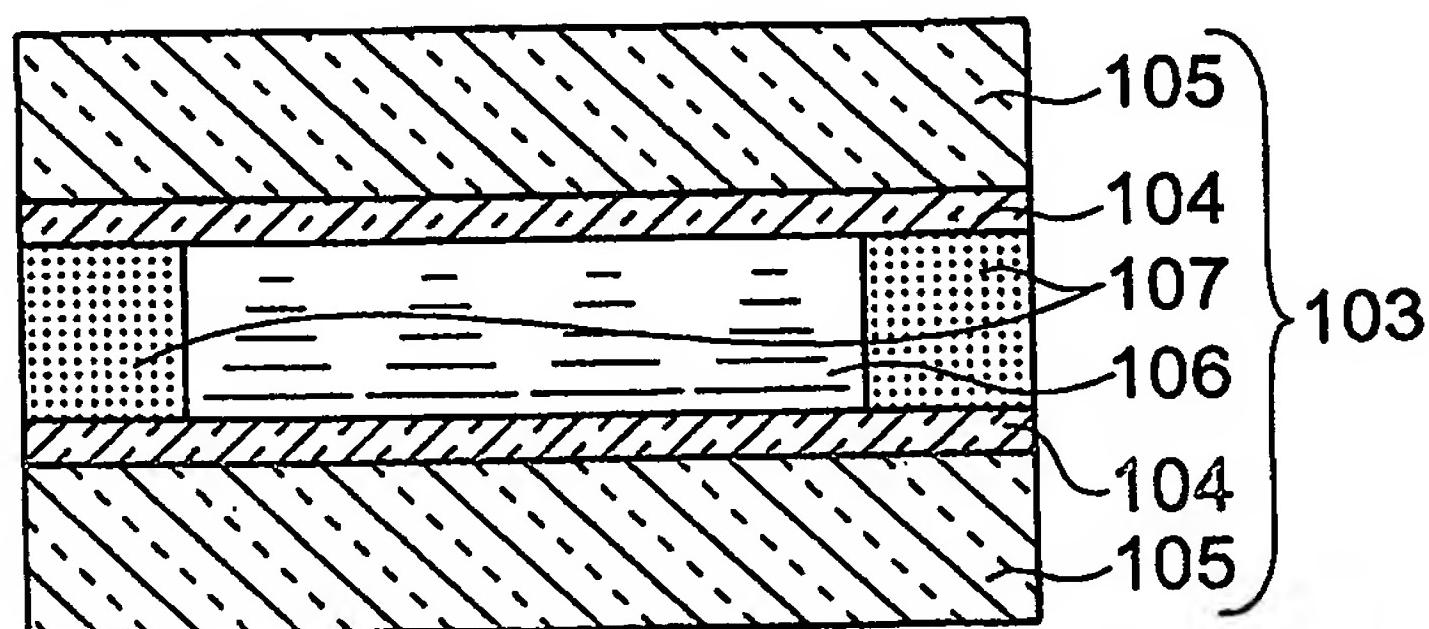
第5図



第6図



第7図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004241

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' G02B5/30, G02B1/11, G02F1/1335, B32B7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' G02B5/30, G02B1/11, G02F1/1335, B32B7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-4241 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 20 April, 2001 (20.04.01), Full text; all drawings particularly, Claim 1; Par. Nos. [0103], [0116] (Family: none)	1-4, 6-8 5
Y	JP 2000-336196 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 05 December, 2000 (05.12.00), Full text; all drawings particularly, Par. Nos. [0038] to [0042] & US 2002/0187371 A1	5
Y	JP 2001-147303 A (Sony Corp.), 29 May, 2001 (29.05.01), Full text; all drawings particularly, Par. Nos. [0020] to [0021]; Fig. 3 (Family: none)	5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 June, 2004 (21.06.04)Date of mailing of the international search report
06 July, 2004 (06.07.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004241

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-62943 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 05 March, 2003 (05.03.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
Y	JP 2003-39599 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 13 February, 2003 (13.02.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' G02B 5/30, G02B 1/11, G02F 1/1335,
B32B 7/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' G02B 5/30, G02B 1/11, G02F 1/1335,
B32B 7/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-108826 A (積水化学工業株式会社) 2001.04.20、全文、全図、特に、[請求項1]、[0103]、[0116]、(ファミリーなし)	1-4, 6-8 5
Y	JP 2000-336196 A (大日本印刷株式会社) 2000.12.05、全文、全図 特に、[0038]-[0042] & US 2002/0187371 A1	5
Y	JP 2001-147303 A (ソニー株式会社) 2001.05.29、全文、全図、特に、[0020]-[0021]、[図3]、(ファミリーなし)	5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 21.06.2004	国際調査報告の発送日	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 森内正明	2V 9222

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 2003-62943 A (日本ゼオン株式会社) 2003.03.05、全文、全図、(ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2003-39599 A (日本ゼオン株式会社) 2003.02.13、全文、全図 (ファミリーなし)	1-8